MAGNESIUM OXIDE PARTICLE HAVING HIGH ACID RESISTANCE AND HIGH HYDRATION RESISTANCE AND RESIN COMPOSITION

Patent number:

JP2001115057

Publication date:

2001-04-24

Inventor:

ANABUKI HITOSHI

Applicant:

KYOWA CHEM IND CO LTD

Classification:

- international:

C09C1/02; C08J5/00; C08K9/04; C08L63/00; C09C3/08;

H01L23/29; H01B3/00

- european:

Application number: JP20000230201 20000731

Priority number(s): JP20000230201 20000731; JP19990224157 19990806

Report a data error here

Abstract of JP2001115057

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide magnesium oxide particles which can be compounded at a high filling rate, have good flowability, and can easily be molded, and to provide a resin composition which contains the particles and gives molded products (especially electronic parts and electric parts) having high acid resistance and high hydration resistance and having an excellent value. SOLUTION: Magnesium oxide particles whose surfaces have been treated with an acidic phosphate ester of the formula [(n) is 1 or 2; R is a 4 to 30C alkyl or a 4 to 30C alkenyl] and which has high acid resistance and high hydration resistance, and a synthetic resin composition compounded with the magnesium oxide particles.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2001-115057 (P2001-115057A)

(43)公開日 平成13年4月24日(2001.4.24)

			
(51) Int.Cl. ⁷	設別記号	FI.	テーマコード(参考)
C 0 9 C 1/02		C 0 9 C 1/02	
CO8J 5/00	CFC	C 0 8 J 5/00	CFC
C08K 9/04		C 0 8 K 9/04	
C08L 63/00		C08L 63/00	С
101/00		101/00	
	審査請求	未請求 請求項の数13 OL	, (全 6 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特顧2000-230201(P2000-230201)	(71)出願人 000162489	
		協和化学工業	族株式会社
(22)出願日	平成12年7月31日(2000.7.31)	香川県高松市	市屋島西町305番地
		(72)発明者 穴吹 仁	
(31)優先権主張番号	特願平11-224157	香川県坂出	市林田町4285 協和化学工業株
(32)優先日	平成11年8月6日(1999.8.6)	式会社研究	羽発部内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人 100080609	
		弁理士 大調	岛 正孝
		-	

(54) 【発明の名称】 高耐酸性および高耐水和性の酸化マグネシウム粒子および樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 高い充填率で配合することができ、その流動性がよく成形加工が容易な酸化マグネシウム粒子を提供すること、およびその粒子を配合して高耐酸性および高耐水和性を有する成形品(殊に電子部品や電気部品)として優れた価値を有する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記式

【化1】

$$(RO)_{3,\alpha}P - (OH)_{r}$$
 (1)

(式中、nは1または2、RはC, \sim C,o0Tルキル基またはC, \sim C,o0Tルケニル基を示す、)で表される酸性リン酸エステルで表面処理された高耐酸性および高耐水和性の酸化マグネシウム粒子並びにこの酸化マグネシウム粒子を配合した合成樹脂組成物。

(2)

【特許請求の範囲】 【請求項1】下記式(1) 【化1】

$$\begin{array}{c}
O \\
\parallel \\
(RO)_{3,n}P - (OH)_{n}
\end{array} (1)$$

(式中、nは1または2、RはC, \sim C, $_0$ のアルキル基またはC, \sim C, $_0$ のアルケニル基を示す、)で表される酸性リン酸エステルで表面処理された高耐酸性および高耐水和性の酸化マグネシウム粒子。

【請求項2】 該酸化マグネシウム粒子は0.1~13 0μmの平均2次粒子径を有する請求項1記載の酸化マグネシウム粒子。

【請求項3】 該酸化マグネシウム粒子は、0.1~5 m²/gのBET法比表面積を有する請求項1記載の酸化マグネシウム粒子。

【請求項4】 該酸化マグネシウム粒子は、球状もしくはたまど状の粒形を有する請求項1記載の酸化マグネシウム粒子。

【請求項5】 該酸性リン酸エステルは、前記式(1) においてRがC。~C。のアルキル基の化合物である請求項1記載の酸化マグネシウム粒子。

【請求項6】 該酸化マグネシウム粒子は、前記式 (1)で表される酸性リン酸エステルの合計量が0.1 ~10重量%である請求項1記載の酸化マグネシウム粒子

【請求項7】 (A)合成樹脂100重量部および(B)請求項1記載の酸化マグネシウム粒子50~1,000重量部、より実質的になる樹脂組成物。

【請求項8】 (A)合成樹脂100重量部および(B)請求項1記載の酸化マグネシウム粒子70~400重量部、より実質的になる請求項7記載の樹脂組成物

【請求項9】 該合成樹脂が、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、アクリルゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレン酢酸ピニル共重合体、エチレンアクリル酸エステル共重合体またはフッ素樹脂である請求項7記載の樹脂組成物。

【請求項10】 該合成樹脂が、エポキシ樹脂である請求項7記載の樹脂組成物。

【請求項11】 請求項7記載の樹脂組成物より形成された成形品。

【請求項12】 請求項7記載の樹脂組成物より形成された電子材料封止剤。

【請求項13】 請求項7記載の樹脂組成物より形成された電気絶縁材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は高耐酸性および高耐水和性の酸化マグネシウム粒子および樹脂組成物に関する。

【0002】さらに詳しくは、本発明は高融点(約2,800℃)、高電気絶縁性、低誘電体損失、高透光性、高熱伝導性、無毒性、塩基性等の酸化マグネシウム本来の物性に、さらに高耐酸性、高耐水和性および高流動性を付加し、樹脂の熱伝導性改良剤、耐熱材料、電気絶縁材料、封止材、シーズヒーター充填剤、光学材料、研磨10 材等に有用な酸化マグネシウム粒子に関する。また本発明は、この酸化マグネシウム粒子を含有する樹脂組成物にも関する。

[0003]

【従来の技術】酸化マグネシウム粒子は軽焼成酸化マグ ネシウム(約600~900℃)と死焼成酸化マグネシ ウム(約1,100~1,500℃)とに分類される。 前者は酸物質の中和およびハロゲンの中和に対する優れ た化学的活性を利用するものであり、その代表的な用途 としては例えばクロロプレン、クロロスルホン化ポリエ 20 チレン等のハロゲン化ゴムの受酸剤がある。後者は酸化 マグネシウム粒子の優れた物理的性質、すなわち高融点 (約2,800℃)、髙温における髙電気絶縁性、広い 波長域に亙る透光性および髙熱伝導性を利用した耐熱容 器、耐熱部品、断熱材、IC基板、レンズ、ナトリウム ランプ容器、シーズヒーター、樹脂等の充填材、研磨材 等に用いられる。しかし酸化マグネシウム粒子は水また は水蒸気により徐々に侵されて水酸化マグネシウム粒子 に変化(水和)し、上記した種々の優れた物理的性質が 失われるという問題点があり、その利用範囲を狭めてい 30 る。

【0004】この問題点を改良するため、特開昭61-85474号公報は、1,600℃以上溶融温度(2,800℃)未満で焼成する方法を提案している。しかし1,600℃以上酸化マグネシウム粒子の溶融温度未満で焼成する方法では、焼成温度の割には酸化マグネシウム粒子の結晶成長が悪く、しかも焼成により大きな塊となり、強度の粉砕を必要とするため、せっかく成長した酸化マグネシウム粒子の単結晶が破壊され、結晶表面に種々の格子欠陥を生ずる。このため、満足できる耐水和性を示さず、同時に外形が不定形となり、流動性も悪く、樹脂への高充填を困難ならしめるという問題があった

【0005】また特開昭61-36119号公報は、水溶性マグネシウム塩を含む水溶液に、マグネシウム1当量に対し1~3.5当量のアンモニアを水酸化マグネシウムの種の存在下に反応させ、平均2次粒子径5~500μmの見掛上球形の凝集体からなる水酸化マグネシウムを合成し、これを1,200~2,000℃で焼成する方法を提案している。

50 【0006】この提案方法において、水溶性マグネシウ

ム塩水溶液と所定量のアンモニアを水酸化マグネシウム 粒子の種の存在下に反応させ、ついで、1,200~ 2,000℃で焼成する方法により得られた酸化マグネ シウム粒子は、流動性と樹脂への充填性は、粉末品に比 して改良されている。なお、粉末品とは、機械的粉砕で 得られる平均粒子径約10~20μm以下の外形が不定 形である粗い酸化マグネシウム粒子(球形でない)であ る。しかし焼成前の水酸化マグネシウム粒子が比較的大 きな結晶であり、しかも鱗片状外形をしているため、焼 結性は粉末水酸化マグネシウムの場合よりも改良されて 10 ることにある。 はいるが未だ満足できるものではなく、また髙温の焼成 を必要とする。また凝集体内部だけでなく凝集体同士が 結合するため、強度の粉砕を必要とし、このためほぼ球 形の元の2次凝集体も同時に破壊されるとともに、結晶 表面の欠陥部分が増加し、その結果耐水和性が不十分で あるという問題を有している。

【0007】特開昭62-288114号公報および特 開昭63-45117号公報は、酸化マグネシウム微粉 末を有機シリケート化合物で表面処理後熱処理して酸化 マグネシウムの粒子表面にシリカの被膜を形成させる方 20 法を提案している。

【0008】との提案方法において酸化マグネシウム微 粉末を有機シラン化合物で表面処理して酸化マグネシウ ムの粒子表面にシラン化合物の被膜を形成させる方法 は、酸化マグネシウム粒子の表面をシラン化合物で被膜 するので、単位面積当たりの耐水和性は酸化マグネシウ ムそれ自体よりも改良された酸化マグネシウム粒子を提 供する。しかし、表面積が大きいため耐水和性が不十分 であり、また表面積が約5~20㎡/gと大きいこと でないことは勿論、酸化マグネシウム粒子の優れた熱伝 導性を低下させるという問題点を有していた。

【0009】特開平6-171928号公報は上記従来 の技術が有していた課題を解決し、流動性が高く作業性 に優れるとともに、十分な熱伝導性改良に必要な樹脂へ の高充填を可能ならしめる2次粒子径と高密度を有し、 かつ高耐水和性の酸化マグネシウムを従来の方法より も、より低温焼成で製造する方法を提供している。さら には上記髙耐水和性酸化マグネシウム粒子を有機シラン 処理することにより、一層優れた耐水和性を有すると共 40 に、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン 樹脂、シリコーンゴム等への高充填か可能であり、また 酸化マグネシウム粒子と樹脂との親和性が増し、樹脂本 来の機械的強度、電気的性質を低下させずに十分な熱伝 導性を付与できる酸化マグネシウム粒子の製造方法を提 供している。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、各用途 とも髙湿度および酸性物質との接触を余儀なくされる雰 囲気、または条件下で使用されることが多々あり、未だ 50

低耐酸性および低耐水和性という問題があった。本発明 の目的は、これらの問題点が改良された酸化マグネシウ ム粒子を提供することにある。本発明の他の目的は、十 分な熱伝導性を有しかつ機械的強度の低下が少なく、電 子材料として優れた性質を有する成形品を与える樹脂組 成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的 は、酸化マグネシウム粒子の髙充填組成であっても、髙 温度および酸性物質との接触する雰囲気下において、十 分満足すべき性質の成形品を与える樹脂組成物を提供す

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明者の研究によれ ば、本発明の目的は、下記式(1)

[0012]

【化2】

$$\begin{array}{c}
O \\
|| \\
(RO)_{3-n}P - (OH)_{n}
\end{array}$$

【0013】(式中、nは1または2、RはC,~C,。 のアルキル基またはC,~C,。のアルケニル基を示 す、)で表される酸性リン酸エステルで表面処理された 高耐酸性および高耐水和性の酸化マグネシウム粒子によ って達成される。また本発明の他の目的は、(A)合成 樹脂100重量部および(B)前記式(1)で表される 酸性リン酸エステルで表面処理された酸化マグネシウム 粒子50~1,000重量部より実質的になる樹脂組成 物によって達成される。以下本発明についてさらに詳細 に説明する。

【0014】本発明において、酸化マグネシウム粒子 に起因して多くの有機シランが必要となるので、経済的 30 は、レーザー光回折散乱法により測定された平均二次粒 子径が $0.1\sim130\mu m$ 、好ましくは $0.5\sim50\mu$ mであり、またBET法により測定された比表面積が $0.1\sim5\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ 、好ましくは $0.1\sim3\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ であ るのが有利である。

> 【0015】酸化マグネシウム粒子は種々の方法で製造 されたものでもよい。例えば特開平6-171928号 公報に記載の方法、すなわち、高分散性水酸化マグネシ ウムを所定の温度で焼成し、ついで該焼成物の結晶を実 質的に破壊しないように所定粒径に粉砕分級する方法に より得られたものが使用できる。この方法によれば、高 流動性、髙充填性かつ髙耐水和性を有する酸化マグネシ ウム粒子が得られる。この酸化マグネシウム粒子は髙分 散性水酸化マグネシウムスラリーを、噴霧乾燥などによ り造粒乾燥し、所定の温度で好ましくは約1.100~ 1,600℃の温度で焼成することにより得られる球状 もしくはたまご状の形状を有する酸化マグネシウム粒子 であって、本発明の樹脂組成物のために好ましい。

【0016】本発明の酸化マグネシウム粒子は、その表 面と前記式(1)で表される酸性リン酸エステル(以下 "表面処理剤"という)で表面処理されたものである。

前記式(1)においてRはC、~C」。のアルキル基またはC、~C」。のアルケニル基であり、これらアルキル基またはアルケニル基は直鎖でもよくまた分岐していてもよい。好ましいRは、C。~C」。のアルキル基である。またnは1または2であり、このことはリン酸エステルはモノエステル型もしくはジエステル型いずれでもよいなとを意味する。またモノエステル型とジエステル型の混合物であってもよい。リン酸エステルの例としてはブチルアシッドフォスフェイト、2-エチルへキシルアシッドフォスフェイト、ラウリルアシッドフォスフェイト、カウリルアシッドフォスフェイト、シー2-エチルへキシルフォスフェイト、オレイルアシッドフォスフェイト等が挙げられる。これらのうち、ステアリルアシッドフォスフェイト等が挙げられる。これらのうち、ステアリルアシッドフォスフェイトが最も好ましい。

【0017】酸化マグネシウム粒子を表面処理したときの表面処理剤の酸化マグネシウム粒子に対する付着量は0.1~10重量%、好ましくは、0.5~7重量%である。表面処理剤の付着量が、上記範囲より少ない場合には耐水、耐酸性の改善効果が不十分であり、また上記20範囲より多い場合には耐水、耐酸性の改善効果をさらに向上させるものではなく、逆に酸酸化マグネシウム粒子を配合した合成樹脂組成物から得られた成形品の引張強度、アイゾット衝撃強度等の機械的強度等を低下させる可能性がある。

【0018】表面処理剤による酸化マグネシウム粒子の表面処理方法は酸化マグネシウム粒子と表面処理剤を直接加熱する方法:有機溶剤に溶解させた表面処理剤を、酸化マグネシウム粒子に直接噴霧または混合処理後、有機溶剤を揮発除去する方法:有機溶剤に懸濁させた酸化 30マグネシウムスラリーに有機溶剤に溶解した表面処理剤を加え、混合処理後、有機溶剤を分離、揮発除去する方法等を用いることができる。これら方法により表面処理された酸化マグネシウム粒子は耐酸性および耐水和性が優れているだけでなく高流動性および高充填性をも有している。

【0019】前記した酸性リン酸エステルで表面処理された酸化マグネシウム粒子は、耐酸性および耐水和性が著しく優れているので、との粒子を合成樹脂に配合することによって、その利点を顕著に発現することができる。合成樹脂としては、従来酸化マグネシウム粒子を配合して高熱伝導性材料あるいは電気絶縁材料などに使用されているものが有利に利用できる。合成樹脂の例としては、例えばエポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェールが開脈、アクリルゴム、ブチルガラン・ボーンプロビレンゴム、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンアクリル酸エステル共重合体またはアッ素樹脂等が挙げられる。これらのうち、エポキシ樹脂をなける。これらのうち、エポキシ樹脂をなける。これらのうち、エポキシ樹脂をなける。これらのうち、エポキシ樹脂をなける。これらのうち、エポキシ樹脂をなける。これらのうち、エポキシ樹脂をなける。これらのうち、エポキシ樹脂をなける。これらのうち、エポキシ樹脂をなける。これらのうち、エポキシ樹脂をなける。これらのうち、エポキシ樹脂をなける。これらのうち、エポキシ樹脂をなける。

が本発明の樹脂組成物に適している。

【0020】エポキシ樹脂の具体例としては、例えば 4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ビフェ ニル、4、4'ービス(2,3-エポキシプロポキシ) 3, 3' 5, 5' - テトラメチルビフェニル、4, 4' -ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3'5, 5'-テトラエチルピフェニル、4,4'-ピス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3,3'5,5'-テトラ メチルー2-クロロピフェニルなど、ビフェニル骨格を 10 有するビフェニル型エポキシ樹脂; 1,5-ジ(2,3 エボキシプロボキシ)ナフタレン、1、6 -ジ(2. 3-エポキシプロポキシ)ナフタレンなどのナフタレン 型エポキシ樹脂;4,4'-ビス(2,3-エポキシブ ロポキシ) スチルベン、4,4'-ビス(2,3-エポ キシプロポキシ)-3,3'5,5'-テトラメチルス チルベンなどのスチルベン型エポキシ樹脂;クレゾール ノボラック型エボキシ樹脂;フェノールノボラック型エ ポキシ樹脂: ビスフェノールA 骨格含有ノボラック型エ ポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂:フェノー ルアラルキル型エポキシ樹脂;ナフトールアラルキル型 エポキシ樹脂などのアリールアラルキル型エポキシ樹 脂;ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂、トリ ス(2,3-エポキシプロポキシ)フェニルメタンなど の多官能エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中 で、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ 樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂等の2官能エポキシ樹 脂が特に好ましく用いられる。

【0021】本発明の樹脂組成物において、(A)合成樹脂100重量部に対して(B)前記酸化マグネシウム粒子は50~1,000重量部、好ましくは60~500重量部、より好ましくは70~400重量部の割合で配合される。合成樹脂と酸化マグネシウム粒子との混合は、充填剤と樹脂との混練において通常知られた手段が採用される。本発明によれば、酸化マグネシウム粒子を樹脂中に高充填することができ、また得られた組成物は流動性も優れているので成形加工性に優れている。また樹脂組成物から形成された成形物は、耐酸性および耐水和性が良好であり、酸化マグネシウムを高充填した成形品は高い熱伝導性を有しているので、電子部品もしくは電気部品の材料として有利に利用できる。以下実施例を挙げ本発明を詳述する。

[0022]

【実施例】実施例1.

 化マグネシウム粒子であった。

【0023】得られた酸化マグネシウム粒子100kg を三井三池製作所(株)製ヘンシェルミキサーに投入 し、攪拌下にステアリルアシッドフォスフェイト1kg を60℃エタノール20リットルに溶解した液を徐々に 加え、5分間攪拌した後、80℃以上に加熱し溶媒のエ タノールを除去した。次に、東亜電波工業(株)製自動 スタット滴定装置AUT-21を用いて、耐酸性試験を 行った。以下にその内容を示す。ステアリルアシッドフ ォスフェイト処理酸化マグネシウム粒子0.5gをエタ 10 ノール:水=1:1の混合溶液50ccに懸濁し、攪拌 下に 0. 1 N - 硝酸を滴下することにより p Hを 4. 0 に維持しながら一定時間後の0. 1N-硝酸の消費量を 測定した。その結果を表1に示す。耐水和性試験は、ス テアリルアシッドフォスフェイト処理酸化マグネシウム を2.5倍(重量比)の水と混合し、105°Cで2.5 時間乾燥した後の重量増加%を測定した。その結果を表 2に示す。

【0024】比較例1

酸化マグネシウム粒子を用いて実施例1と同様の耐酸性 試験および耐水和性試験を行った。

【0025】比較例2

実施例 1 のステアリルアシッドフォスフェイトの代わり にビニルトリエトキシシランを用いて実施例1と同様の 表面処理および耐酸性試験および耐水和性試験を行っ

【0026】比較例3

[0027]

比較例2のビニルトリエトキシシラン処理酸化マグネシ ウム粒子を800℃で1時間焼成し、実施例1と同様の 30 2)熱伝導率 耐酸性試験および耐水和性試験を行った。実施例1およ び比較例1、2、3の結果を表1および表2に示す。

配合条件;

エポキシ樹脂(エピコート828、油化シエル製) 硬化剤(リカシッド MH-700、新日本理化製)

*

硬化促進剤(BDMA、広栄化学製)

なお使用されたマグネシウム粒子は、実施例2では実施 例1の粒子、比較例5では比較例1の粒子、比較例6で 40 【表3】

は比較例2の粒子であった。

*【表1】

		0.11	一硝酸消費量	(cc)
		1分	5分	10分
実施例	1	0.152	0. 248	0.318
比較例	1	3.989	10以上	_
比較例	2	3.319	10以上	_
比較例	3	0.298	1. 477	9. 250

[0028]

【表2】

	重量增加%
実施例1	0.29
比較例1	9. 50
比較例 2	2. 18
比較例3	1.81

【0029】実施例2および比較例4~6

実施例1および比較例1~2で得られたそれぞれの酸化 マグネシウム粒子を下記配合条件となる割合でエポキシ 樹脂に配合し、得られた組成物を真空ポンプで引きなが ら攪拌し、混練した。次いでステンレスバット(8 c m 実施例1のステアリルアシッドフォスフェイト処理前の 20 ×12cm×3cm)に流し込み、前硬化(110℃、 2時間) させ、さらに後硬化(150℃、3時間) させ た。得られた成形物の熱伝導率および吸水率を測定し た。その結果を表3に示す。なお、酸化マグネシウム粒 子を配合しない場合を比較例4として示した。

> 【0030】吸水率および熱伝導率の測定は以下の方法 で行った。

1)吸水室

恒温恒湿槽(アドバンテック東洋AGX-326)を用 い85℃、85%RHの条件で重量変化を測定した。

京都電子工業(株)製のQTM迅速熱伝導率計を用い て、プローブ法にて測定した。

100部

300部

部08

1部

酸化マグネシウム粒子 % [0031]

<u> </u>	実施例2	比較例4	LL de for a	U. the tria
	天肥切乙	比較例4	比較例 5	比較例 6
エポキシ樹脂	100	100	100	100
硬化剤	8.0	8.0	8.0	8.0
硬化促進剤	1	1	1	1
酸化マグネシウム粒子	300	-	300	300
表面処理剤	ステアリルアシット	_	_	ピニルトリエト
	フォスフェイト			キシシラン
熱伝導率(W/m・k)	0.704	0.181	0.709	0.693
吸水率(%)	0.37	0.65	0.45	0.40

フロントページの続き

テーマコード(参考)	FI	識別記 号	(51)Int.Cl.'
	C 0 9 C 3/08		C 0 9 C 3/08
Α	H O 1 B 3/00		H01L 23/29
R	HO1L 23/30		23/31
			// H O 1 B 3/00